

JP6-269471-A

**(19)[ISSUING COUNTRY]** Japan Patent Office (JP)

**(12)[GAZETTE CATEGORY]** Laid-open Kokai Patent (A)

**(11)[KOKAI NUMBER]** Unexamined Japanese Patent (1994-269471) Heisei  
6-269471

**(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]** (1994.9.27)

**(54)[TITLE of the Invention]** A polyurethane resin condom and its  
manufacturing method

**(51)[IPC Int. Cl. 5]**

A61F 6/04

**[FI]**

A61F 5/43      7108-4C

**[REQUEST FOR EXAMINATION]** Yes

**[NUMBER OF CLAIMS]** 2

**[FORM of APPLICATION]** Written

**[NUMBER OF PAGES]** 6

**(21)[APPLICATION NUMBER]** Japanese Patent Application (1992-88426)  
Heisei 4-88426

**(22)[DATE OF FILING]** (1992.2.27)

**(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]**

**[ID CODE]** 000202305

**[NAME OR APPELLATION]** Sagami Rubber Industries, K.K.

[ADDRESS or DOMICILE]

(72)[INVENTOR]

[NAME OR APPELLATION] Ichiro Ooato

[ADDRESS or DOMICILE]

(57)[ABSTRACT of the Disclosure]

[PURPOSE] Since the natural rubber latex conventionally used as a condom material of construction had limitations in strength and was not able to make film thickness below a fixed limit, by using a new material a condom is developed that is thin and has little feeling in use.

[CONSTITUTION] The plasticizer other additive was added to the polycarbonate group or the polyether group thermoplastic polyurethane resin, boiled by the draw spike for forming, quenching treatment was carried out, and a condom which is thin and excellent in strength, softness, and safety, and its manufacturing method were perfected.

**[CLAIMS]**

**[CLAIM 1]** A polyurethane resin condom and its manufacturing method, wherein a thermoplastic polyurethane resin of a polycarbonate group or a polyether group, a plasticizer, and another additive are mixed, melted in a solvent and made into a homogeneous solution, and after immersing a male mold to this, gradually, out of a liquid, by the pulling and the draw spike, a hot air or a warm air is sprayed and it dries, and after heating by boiling or steam, quenching treatment is carried out, and it de-moulds after drying again by the warm air.

**[CLAIM 2]** The polyurethane resin condom of Claim 1 by which another additive is characterized by including a vinyl chloride resin and/or a fine-powder synthesis silica, and its manufacturing method.

**[DETAILED DESCRIPTION of the INVENTION]**

[0001]

**[INDUSTRIAL APPLICATION]** This invention relates to the condom made of a thermoplastic polyurethane resin which plasticized, and its manufacturing method.

In more detail, if it is required for the thermoplastic polyurethane resin of a polycarbonate group or a polyether group and a plasticizer, then a vinyl chloride resin and/or a fine-powder synthesis silica will further be added.

After dissolving it in a solvent and making it into a homogeneous solution, a male mold is immersed in this, it is pulled up gradually out of the liquid, and by the draw spike, a hot air is sprayed and it dries, and then, it is treated and quenched after boiling or steam heating.

It de-moulds, after drying by the warm air again.

It is related with a polyurethane resin condom and its manufacturing method characterized by the above-mentioned.

[0002]

**[PRIOR ART]** As a condom, it was conventionally manufactured using chiefly a natural rubber latex, except something using a bag-shaped or tubular shaped organ of an animal, etc.

However, in order to lower film thickness since it is necessary to maintain the film thickness more than fixed due to material strength, and to improve to the thing with less sense of use, there was a limit naturally.

However, use of the polyurethane resin which is excellent several steps in strength is proposed, having a softness like a natural-rubber product (patent Heisei 3 -76144).

However, it is substantially difficult to obtain what has high strength, when using this kind of polyurethane resin of thermosetting type, and it is necessary to detain to a draw spike until a reaction finalizes substantially the polyurethane-resin raw material made to once adhere to the type surface, since it is necessary to perform the reaction between a poly iso cyanate and a polyol by the draw spike.

Therefore, since a cycle time gets very long, a process cannot be put on a series of smooth flows.

Since the polyurethane resin once generated by the draw spike cannot pass through the process thoroughly refined by methods, such as reprecipitation,

except that it becomes economical very disadvantageous compared with the case where a natural rubber latex is used, it will offer practically by the grade which performed some washing after de-moulding the condom formed by the draw spike, the possibility of the carcinogenic effect by the aromatic amine which remains on the condom surface will remain, and becoming the product which leaves misgiving of a touch in respect of safety was not avoided.

Although the method using a thermoplastic polyurethane resin as what supplements the fault of such a thermoset type polyurethane resin is also proposed (patent Showa 47 -24947), it is a thermoplastic polyurethane resin and it is the present condition wherein at least a special polyester group has slightly as a resin which combines sufficient strength and a satisfactory softness as indicated by this gazette.

However, originally this polyester group polyurethane resin could not avoid performance degradation with time by hydrolysis, but had the difficulty of fungi and various micro-organisms adhering and breeding during preservation.

[0003]

**[PROBLEM to be solved by the Invention]** The natural rubber latex conventionally used as a condom material of construction has a limit in film thickness naturally from the restrictions on strength.

As a polyurethane resin which should be replaced with this, strength was inadequate and there was nothing that can be enough satisfied in respect of what everything but the thermoplastic polyester group polyurethane resin by which neither adhesion of the thermoset type thing which has a problem also in safety, or microorganisms, nor hydrolysis is avoided combines with strength and a softness.

[0004]

**[MEANS to solve the Problem]** The present inventors solves these troubles, as a manufacturing method possessing strength and a softness required for high safety and a high condom of material, the thermoplastic polyurethane resin of a polycarbonate group and a polyether group is chosen in that it is hard to be influenced of microorganisms, and a plasticizer is added to these, a softness is provided without reducing strength greatly, when further requiring, it is reinforced

with the polychlorinated vinyl resin of a high degree of polymerization, and repeat earnest research per that effect with the method of using the material which added the fine-powder synthesis silica for the compatible improvement between each material component to manufacture of a condom and its boiling, or water vapor heating / quenching treatment, and it came to perfect this invention.

[0005]

**[CONSTITUTION]** That is, if the thermoplastic polyurethane resin of a polycarbonate group or a polyether group and a plasticizer take this invention, a polychlorinated vinyl resin and/or a fine-powder synthesis silica other additive will be mixed, and it melts to a solvent and considers as a homogeneous solution, and after immersing a male mold to this, it pulls up gradually, and a hot air is sprayed and it dries, boiling treatment is carried out, it quenches, it dries by the warm air.

A polyurethane resin condom and its manufacturing method characterized by the above-mentioned are provided.

As a thermoplastic-polyurethane-resin raw material of the typical polycarbonate group used for the condom of this invention useful, the 1 type, or 2 or more types of poly iso cyanate chosen from groups, such as a 4,4'- diphenylmethane diisocyanate (MDI), a toluylene diisocyanate (TDI), an isophorone diisocyanate (IPDI), 4,4'- methylene bis (cyclohexyl iso cyanate) (HMDI), and a hexamethylene -1,6- diisocyanate (HDI), as a poly iso cyanate is used, it is a mean molecular weight 500-5000 as a polycarbonate group polyol.

It has poly (1,6- hexamethylene-glycol carbonate), poly (1,4-tetramethylene-glycol carbonate), or the poly (diethylene glycol carbonate) of a linear as a main component, one part of these structural units can be replaced by what has more large molecular weight, and the bulkier structure, and it can be modified and used for a larger material of a softness.

As the thing which has more large molecular weight and which can be replaced by one part of structural units, such as the above-mentioned hexamethylene glycol, and a thing of the bulkier structure

There is a thing of the kind of various isomers, such as hepta methylene glycol, octamethylene glycol, 1,4- cyclohexene glycol, xylylene glycol, a dimethyrol cyclohexane, and bis hydroxymethyl tetrahydrofuran.

Moreover, it can also be used, being able to change into the structure which

formed one part of a principal chain into oligo alkylene glycol for the same objective, and was made into the carbonate / glycol copolymer.

As the oligo alkylene glycol which can be used for this objective, there are various kinds of oligo alkylene glycol, such as oligoers (tetramethylene glycol), such as oligo propylene glycols, such as oligo ethylene glycols, such as a triethyleneglycol and a tetraethylene glycol, a dipropylene glycol, and a tri propylene glycol, a di (tetramethylene glycol), and tri (tetramethylene glycol).

The molecular weight of the polycarbonate glycol of these various kinds becomes hard too much as a condom material or less by 500.

If it carries out to 5000 or more, it needs to be referred to as 500-5000 for workability worsening etc.

As a chain elongation agent which can be used for this invention, various low-molecular-weight diamines used for manufacture of a normal thermoplastic polyurethane resin, such as ethylenediamine, 1,2- propylenediamine, tetramethylenediamine, piperazine, a 1,4- diamino cyclohexane, isophorone diamine, 4,4'- di-cyclohexyl methane di amine, xylylene diamine, diethylenetriamine, and dibutylene triamine, or, other than various low-molecular-weight glycols, such as triamine, an ethylene glycol, propylene glycol, tetramethylene glycol, hexamethylene glycol, and octamethylene glycol, there are various low-molecular-weight active hydrogen compounds, such as a hydrazine.

Since the effect of making the softness of a resin improving is acquired in order to reduce the crystallinity of a hard segment, if the bulky structure is used among these in particular, it is desirable, and almost all the things of the chain elongation agent used for these polycarbonates group polyurethane resin of the ability to be used also like the polyurethane resin of a polyether group are natural.

As a diisocyanate used as a raw material of the thermoplastic polyurethane resin of the typical polyether group used for the condom of this invention, what can be used for manufacture of the above-mentioned polycarbonate group thermoplastic polyurethane resin can be used almost similarly, and as a polyether group polyol, since it is completely the same as that of the case of a polycarbonate group polyol, it is a mean molecular weight 500-5000, and

A copolymer glycol of poly (1,2- propylene glycol), poly (1,4- tetramethylene glycol), poly (1,6- hexamethylene glycol), poly (1,8- octamethylene glycol), or these various glycol etc. can be used similarly.

As a manufacturing method of the thermoplastic polyurethane resin of the

polycarbonate group which can be used by this invention, or a polyether group, if it requires, the prepolymer which has an iso-cyanate group will be compounded at both the terminal under heating \* churning by the general method in the presence of a suitable solvent, next it can be made to be able to react with a chain elongation agent, and can manufacture, and the tertiary-amine group catalyst of other various kinds of an organometallic group catalyst of a dibutyl tin dilaurate etc. is added.

Being able to accelerate a reaction, the thermoplastic polyurethane resin of the polycarbonate group manufactured by doing in this way or a polyether group removes the impurity of low molecular weight passing through the purification by three reprecipitation or more etc. after a synthesis, it is required to use what raised safety.

The polychlorinated vinyl resin which can be used by this invention, it is desirable that an average degree of polymerization is at least 1000 or more, and it is more preferable on a maintenance on the strength that it is 1800 or more, and about the additional amount of a vinyl chloride resin, when made 200 parts or less to 100 parts (weight-part, the following is same) of thermoplastic polyurethane resins maintains rubber elasticity, it is desirable, and in 1 part or less, since the addition effects, such as a reinforcement and a release, are no longer acquired, making it 1 to 200 parts is desirable.

As a plasticizer which can be used by this invention, other than di(2-ethylhexyl) phthalate, a dibutyl phthalate, diethyl phthalate, dimethyl phthalate, butyl lauryl phthalate, butyl stearyl phthalate, a di(2-ethylhexyl) azelate, a di(2-ethylhexyl) adipate, a tri cresyl phosphate, a triphenyl phosphate, a tributoxy ethyl phosphate, a dibenzyl ether, and an epoxidation soy bean oil industrially used as a plasticizer of a polychlorinated vinyl resin, all are the liquid synthetic rubbers below, a chlorinated polyisoprene, a chlorinated polyethylene, a butadiene / vinylpyridine rubber, a chloroprene rubber, an acrylonitrile/butadiene rubber, styrene/butadiene rubber, isobutylene-isoprene rubber, the hydrogenation polybutadiene, etc. can be mentioned.

As another additive which can be used by this invention, a lubricating agent besides various stabilizers, such as antioxidant, a ultraviolet absorber, a thermostabilizer, and a microbicide, a coloring agent, a fragrance, a spermicide, and a particle size can raise the filling material of organic or inorganic type which is 50 micrometer or less, etc.

If a filling material with a particle size of 50 micrometer or more is used, it

becomes easy to produce a pinhole to a condom, or it is necessary to set the particle size of a filling material to 50 micrometer or less for becoming easy to precipitate in a solution.

As a solvent which can be used for forming of a condom by this invention, various kinds of material to be used is dissolved or distributed simultaneously, and it is chemically stable.

If a toxicity is low, it can choose out of what is generally used industrially, and can be used as by itself or mixed solvent of two or more components, for example, a dimethyl sulfoxide, a dimethylacetamide, a dimethylformamide, tetrahydrofuran, a dioxane, acetone, methyl ethyl ketone, a methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, butyl acetate, toluene, a xylene, ethylbenzene, monochloro benzene, dichloro benzene, a methylene chloride, acetonitrile, isopropyl alcohol, etc. can be raised. The quenching treatment after boiling of this invention is the new processing method which made it possible to treat in particular the thing dried after forming before de-moulding, and to make a softness further increase with an improvement of a tensile strength, and carries out the water vapor heating around a boiling water or 100 degree C, then, after quenching with the means of supplying to cold water, it dries by the warm air, it de-moulds.

Since effect sufficient in less than 0.5 minutes is not acquired but a variation is no longer looked at by the effect also as 60 minutes or more, as for the boiling time, considering as 0.5-60 minutes is desirable.

#### [0006]

**[EXAMPLES]** An Example further demonstrates this invention specifically below.

##### Example 1-3, Comparative Example 1-2

In Example 1, the prepolymer of a mean molecular weight 3000 which has an iso-cyanate group is gone at both the terminal from poly (1,6-hexamethylene-glycol carbonate), MDI, and ethylenediamine, to 100 parts of thermoplastic polyurethane resins compounded in the noncatalytically lower dimethyl sulfoxide, as 20 parts of dibenzyl ethers, 20 parts of vinyl chloride resins in which the average degree of polymerization 2000 carried out suspension polymerization, 2 micrometer of mean particle diameters, 3 parts of fine-powder synthesis silicas of 20 micrometer of the maximum grain systems, and an antifoamer, it is made to dissolve into a dimethyl sulfoxide/tetrahydrofuran (a

limitation without 4/1 and following special mention volume ratio), and let 0.02 parts of dimethyl polysiloxane group silicone oils be solution 4.6%, it forms by the operation which repeats the drying which sprays an immersion / 50-degree C warm air on the core type of an aluminum for 15 minutes using the male mold which carried out the Teflon coat 3 times, it immerses for 5 minutes in boiling water, then, it supplies to 5-degree C in water, and quenches, again, a 50-degree C dry air is sprayed for 60 minutes, and is de-moulded after drying, a physical property and transparency are evaluated, and the variation rate of the tensile strength independently measured after neglect for three months at 27 degrees C among the saturated steam was evaluated.

Another Example and Comparative Example are implemented like an Example, and it is compared.

However, those material compositions were summarized in Table 1, the evaluation result of each case was summarized in Table 2, and it showed.

表 1

	ポリウレタン原料	塩ビ樹脂 (部)	可塑剤 (部)	シリカ (部)	溶剤 (容積比)
実施例 1	ポリイソシアナート：MDI ポリオール： HMG系PC MW3000	重合度 2000 20	D B E 20		D M S O / T H F 3 4 / 1

	ポリイソシアナート：MDI ポリオール：HMG系PC MW 4000 / DBG系PC MW 1000 1 / 1	重合度 2000 40	T C P D B E 各 15		D M S O / M E K 4 / 1
	同 2 3 ボリイソシアナート：HDI ボリオール：ポリテトラメチ レンジリコール MW 2000	重合度 1800 10	D B E N B R 各 5		D M A A / O M e 4 / 1
比 較 例 1	ポリイソシアナート：MDI ボリオール： ポリブチレンアジペート MW 400				E t O A c / M i B K 1 / 1
同 2	天然ゴムラテックス	-	-	-	--

Table 1

Polyurethane raw material

Vinyl-chloride resin (part)

Plasticizer (part)

Silica (part)

Solvent (volume ratio)

## Example 1

Poly iso cyanate: MDI Polyol: HMG group PC NW3000

Degree of polymerization

## Same 2

polyisocyanate: MDI polyol: HMG group PC NW4000/DBG group PC NW1000

1/1

Degree of polymerization

Each 15

Same 3

Polyisocyanate: HDI Polyol: Polytetramethylene glycol MW2000

Degree of polymerization

Each 5

Comparative Example 1

Polyisocyanate: MDI Polyol: Polybutylene adipate NW400

Said 2

Natural rubber latex

HMG: hexamethylene glycol, PC: polycarbonate, MW:molecular weight, DBG:dibutylene glycol, and DOP: di(2-ethylhexyl) phthalate, TCP:tri cresyl phosphate, DBE:dibenzyl ether, DMSO:dimethyl sulfoxide, THF:tetrahydrofuran, and MEK: methyl ethyl ketone, DMAA:dimethylacetamide, Me(PHI):toluene, MiBK:methyl isobutyl ketone, and NBR:acrylonitrile (30 weight%) / butadiene rubber

表 2

	煮沸	引張強度	伸び	100% 引張应力	透明	飽和水蒸気中 3 ヶ月 27℃ 放置	総合
--	----	------	----	--------------	----	-----------------------	----

	(分)	(M P a)	(%)	(M P a)	性	後の強度変化%	評価
実施 例 1	5	50.7	682	1.1	◎	±0	◎
同 2	30	44.9	626	0.9	◎	±0	◎
同 3	10	45.2	560	1.3	◎	±0	◎
比較 例 1	-	30.3	339	4.2	○	灰色かび発生 -23	XX
同 2	-	34.8	761	0.7	△	-5	△

◎：極めて良好、○：良好、△：やや不良、XX：極めて不良

Table 2

Top row: Boiling (minutes), Tensile strength (Mpa), Elongation (%), 100-% tensile stress (Mpa), Transparency, Strength variation percentage after leaving as it is at 27 degree-C in saturated steam for 3 months, Comprehensive evaluation

Left column:

Example 1, Same 2, Same 3, Comparative Example 1, Same 2

Column 7: Grey-mould production -23

O:very favorable, O:favorable, DELTA:somewhat poor, and XX: very unsatisfactory

[0007]

**[ADVANTAGE of the Invention]** As the physical-property value of Table 2 shows, the thermoplastic polyurethane resin which used the polyester group polyol of low molecular weight as the base is used for the condom made by Example 1-3 to having the property exceeding this compared with

natural-rubber-latex product (Comparative Example 2) conventionally produced in strength having been proved, in the case of what did not perform quenching treatment after boiling, (Comparative Example 1) is dissatisfied in strength.

Since the tensile stress is high, application for this application is very difficult.

Even the preservation examination for three months in a saturated steam, with this material, deterioration on the strength considered to originate in a reproduction of microorganisms was observed.

As shown to the rightmost row of Table 2 as synthetic evaluation, since giving a very favorable condom compared with Comparative Example 1-2 was illustrated, Example 1-3 became what has the clear usefulness of this invention.

Thus, since the tensile strength improved the condom obtained by implementing this invention markedly compared with the thing made from the conventional natural rubber latex, it becomes possible to make film thickness 200 to 250 micrometer and very thin compared with a conventional product, and making them into things with little feeling of wear compared with a conventional product. It has a moderate softness, and since it is excellent in transparency by the achromatism, vivid coloring is also attained.

Since it is a material to which there is also no allergy original property observed by the natural-rubber product, and microorganisms cannot adhere easily, etc., from the points of view such as safety and storage stability, manufacture of an excellent condom is made possible.

It can be said that this invention is a very significant invention.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-269471

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

A 61 F 6/04

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

7108-4C

A 61 F 5/ 43

審査請求 有 請求項の数2 書面 (全6頁)

(21)出願番号

特願平4-88426

(22)出願日

平成4年(1992)2月27日

(71)出願人 000202305

相模ゴム工業株式会社

神奈川県厚木市元町2番1号

(72)発明者 大跡 一郎

神奈川県厚木市元町2番1号 相模ゴム工業株式会社内

(54)【発明の名称】 ポリウレタン樹脂製コンドームおよびその製法

(57)【要約】

【目的】 コンドーム製造用材料として従来から使用されている天然ゴムラテックスは、強度上の制約があるため膜厚を一定程度以下にすることはできなかったので、新規の材料を用いて肉薄で使用感の少いコンドームを開発する。

【構成】 ポリカーボネート系またはポリエーテル系熱可塑性ポリウレタン樹脂に、可塑剤その他の添加剤を加え、成形用の型上で煮沸、急冷処理して肉薄で、強度、柔軟性、安全性に優れたコンドームおよびその製法を完成了。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカーボネート系またはポリエーテル系の熱可塑性ポリウレタン樹脂、可塑剤、およびその他の添加剤を混合し、溶剤に溶かして均一溶液とし、これに雄型を浸漬した後徐々に液中から引き上げ、型上で熱風または温風を吹き付けて乾燥し、煮沸または水蒸気加熱後急冷処理し、温風で再び乾燥した後脱型してなることを特徴とするポリウレタン樹脂製コンドームおよびその製法。

【請求項2】 その他の添加剤が、塩化ビニル樹脂および／または微粉末合成シリカを含むことを特徴とする、請求項1記載のポリウレタン樹脂製コンドームおよびその製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は可塑化した熱可塑性ポリウレタン樹脂製コンドームおよびその製法に関するものである。さらに詳しくは、ポリカーボネート系またはポリエーテル系の熱可塑性ポリウレタン樹脂、および可塑剤に、要すればさらに塩化ビニル樹脂および／または微粉末合成シリカを添加し、溶剤に溶かして均一溶液とした後、これに雄型を浸漬し、液中から徐々に引上げ、型上で熱風を吹き付けて乾燥し、続いて煮沸または水蒸気加熱後急冷処理し、再び温風で乾燥した後脱型することを特徴とする、ポリウレタン樹脂製コンドームおよびその製法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 コンドームで、動物の袋状または管状の臓器などを用いたもの以外は、従来から専ら天然ゴムラテックスを用いて製造されて来たが、材料強度の関係で一定以上の膜厚を維持する必要があるため、膜厚を下げて使用感の少ないものに改良するために、おのずと限界があったのであるが、天然ゴム製品と同様に柔軟性を有しながら、強度的には数段すぐれているポリウレタン樹脂の使用が提案されている（特許公報 平3-76144）。しかしこの種の熱硬化形のポリウレタン樹脂を使用する際には、強度の高いものを得ることは実質的に困難である上、型上でポリイソシアートとポリオール間の反応を行う必要があるため、いったん型表面に付着させたポリウレタン樹脂原料は、反応が実質的に完了するまでの間型上に留め置く必要があり、したがって成形時間が極めて長くなるため工程をスムーズな一連の流れに乗せることができず、天然ゴムラテックスを使用する場合に比べて経済的に極めて不利になるほか、型上でいったん生成したポリウレタン樹脂は再沈殿などの方法により徹底的に精製される工程を経ることは不可能であるため、型上で形成されたコンドームを脱型後に若干の洗浄を行った程度で実用に供することになり、コンドーム表面に残存する芳香族アミンによる発癌作用の可能性は残存することになり、安全性の点で一抹の不安を残す製

品となることは避けられなかった。このような熱硬化形のポリウレタン樹脂の欠点を補うものとして熱可塑性ポリウレタン樹脂を用いる方法も提案されてはいる（特許公報 昭47-24947）が、この公報にも記載されているように、熱可塑性のポリウレタン樹脂で、充分の強度と満足な柔軟性を兼ね備える樹脂としては、わずかに特殊のポリエステル系のものくらいしか無いのが現状であるが、このポリエステル系ポリウレタン樹脂は、本来加水分解による経時的性能劣化を避けることができず、保存中にカビや雑菌が付着して繁殖するなどの難点があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 コンドーム製造用材料として従来から使用されている天然ゴムラテックスは強度上の制約から、膜厚におのずと制限があり、これに代わるべきポリウレタン樹脂としては、強度が不充分で安全性にも問題のある熱硬化形のものか、または微生物の付着や加水分解の避けられない熱可塑性のポリエステル系ポリウレタン樹脂の他は、強度と柔軟性を兼ね備えたものという点で、充分満足できるものは無かった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはこれらの問題点を解決し、高い安全性とコンドームに必要な強度および柔軟性を具備した材料の製造方法として、微生物の影響を受け難いという点でポリカーボネート系およびポリエーテル系の熱可塑性ポリウレタン樹脂を選び、これらに可塑剤を添加し、強度を大きく低下せしめることなしに柔軟性を付与し、さらに要すれば高重合度のポリ塩化ビニル樹脂で補強した上、各材料成分間の相溶性向上のため微粉末合成シリカを加えた材料を、コンドームの製造に適用する方法およびその煮沸または水蒸気加熱／急冷処理とその効果につき銳意研究を重ね、この発明を完成するに至った。

## 【0005】

【発明の構成】 すなわちこの発明は、ポリカーボネート系またはポリエーテル系の熱可塑性ポリウレタン樹脂、および可塑剤に、要すればポリ塩化ビニル樹脂、および／または微粉末合成シリカその他の添加剤を混合し、溶剤に溶かして均一溶液とし、これに雄型を浸漬した後徐々に引上げ、熱風を吹き付けて乾燥し、煮沸処理し、急冷し、温風で乾燥してなることを特徴とする、ポリウレタン樹脂製コンドームおよびその製法を提供するものである。この発明のコンドームに有用に使用される代表的なポリカーボネート系の熱可塑性ポリウレタン樹脂原料としては、ポリイソシアートとして4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアート(MDI), トルイレンジイソシアート(TDI), イソホロンジイソシアート(IPDI), 4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシリイソシアート)(HMDI), ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアート(HDI), などの群から選

んだ1種または2種以上のポリイソシアナートを使用し、ポリカーボネート系ポリオールとして平均分子量が500～5000であり、直鎖状のポリ(1,6-ヘキサメチレンジコールカーボネート)、ポリ(1,4-テトラメチレンジコールカーボネート)、もしくはポリ(ジエチレンジコールカーボネート)を主成分とし、これらの構造単位の一部をより分子量の大きいものとか、より嵩高い構造のものに置換して柔軟性のより大きい材料に改質して使用することができ、上記ヘキサメチレンジコールなどの構造単位の一部と置換可能な、より分子量の大きいもの、より嵩高い構造のものとしては、ヘプタメチレンジコール、オクタメチレンジコール、1,4-シクロヘキセンジコール、キシリレンジコール、ジメチロールシクロヘキサン、ビスピドロキシメチルテトラヒドロフランなどの各種異性体の類のものがあり、また同じ目的で主鎖の一部をオリゴアルキレンジコール化してカーボネート／グリコール共重合体とした構造のものに変えて使用することもでき、この目的で使用することのできるオリゴアルキレンジコールとしては、トリエチレンジコール、テトラエチレンジコールなどのオリゴエチレンジコール、ジプロピレンジコール、トリプロピレンジコールなどのオリゴプロピレンジコール、ジ(テトラメチレンジコール)、トリ(テトラメチレンジコール)などのオリゴ(テトラメチレンジコール)など各種のオリゴアルキレンジコールがあり、これら各種のポリカーボネートグリコールの分子量は、500以下ではコンドーム用材料としては剛くなりすぎり、500以上とすると加工性が悪くなるなどのため、500～5000とする必要がある。この発明に使用することのできる連鎖延長剤としては、通常の熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造に用いられるエチレンジアミン、1,2-ブロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ビペラジン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、キシリレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジブチレントリアミンなどの各種低分子量ジアミンもしくはトリアミン、エチレンジコール、プロピレンジコール、テトラメチレンジコール、ヘキサメチレンジコール、オクタメチレンジコールなどの各種低分子量グリコール類の他、ヒドラジンなどの各種低分子量活性水素化合物があり、これらの中でも特に嵩高い構造のものを使用すれば、ハードセグメントの結晶性を低下させるため、樹脂の柔軟性を向上させる効果が得られるので好ましく、これらポリカーボネート系ポリウレタン樹脂に使用される連鎖延長剤のほとんどのものは、ポリエーテル系のポリウレタン樹脂にも同様に使用することができるのは勿論である。この発明のコンドームに使用される代表的なポリエーテル系の熱可塑性ポリウレタン樹脂の原料として使用されるジイソシアナートとしては、上記のポリカーボネート系

熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造に使用することができるものを、ほとんど同様に使用することができ、ポリエーテル系ポリオールとしては、ポリカーボネート系ポリオールの場合と全く同様の理由から、平均分子量が500～5000である、ポリ(1,2-ブロピレンジコール)、ポリ(1,4-テトラメチレンジコール)、ポリ(1,6-ヘキサメチレンジコール)、ポリ(1,8-オクタメチレンジコール)、もしくはこれら各種グリコールの共重合体グリコール、などを同様に使用することができる。この発明で使用することができるポリカーボネート系またはポリエーテル系の熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法としては、要すれば適当な溶媒の存在下で、一般的な方法によって加熱・攪拌下に両末端にイソシアナート基を有するプレポリマーを合成し、次ぎに連鎖延長剤と反応せしめて製造することができ、ジブチル錫ジラウレートなどの有機金属系触媒の他各種の第3級アミン系触媒を添加して、反応を加速することができ、このようにして製造されるポリカーボネート系もしくはポリエーテル系の熱可塑性ポリウレタン樹脂は、合成後3回以上の再沈殿などによる精製を経て低分子量の不純物を除去し、安全性を高めたものを使用することが必要である。この発明で使用することのできるポリ塩化ビニル樹脂は、平均重合度が少くとも1000以上であることが好ましく、1800以上であることが強度維持の上でより好ましく、塩化ビニル樹脂の添加量については、熱可塑性ポリウレタン樹脂100部(重量部、以下同じ)に対して200部以下とすることがゴム弹性を維持する上で好ましく、1部以下では補強や離型などの添加効果が得られなくなるため、1～200部とすることが好ましい。この発明で使用することができる可塑剤としては、工業的にポリ塩化ビニル樹脂の可塑剤として用いられるジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジブチルフタレート、ジエチルフタレート、ジメチルフタレート、ブチルラウリルフタレート、ブチルステアリルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)アゼラエート、ジ(2-エチルヘキシル)アジベート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、ジベンジルエーテル、エボキシ化大豆油のほか、以下いずれも液状の合成ゴムで、塩素化ポリイソブレン、塩素化ポリエチレン、ブタジエン／ビニルビリジンゴム、クロロブレンゴム、アクリロニトリル／ブタジエンゴム、スチレン／ブタジエンゴム、ブチルゴム、水素添加ポリブタジエンなどをあげることができる。この発明で使用することのできるその他の添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、殺菌剤などの各種安定剤の他、滑剤、着色剤、香料、殺精子剤、粒径が50μm以下の有機もしくは無機系の充填材などを上げることができる。粒径50μm以上の充填材を使用すると、コンドームにピンホールを生じ易くなるとか、溶液中で沈殿し易くなるなどのため、

充填材の粒径は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下とする必要がある。この発明でコンドームの成形用に使用することのできる溶剤としては、使用する各種の材料を同時に溶解または分散せしめ、化学的に安定であり、毒性が低いものであれば、一般に工業的に使用されるものから選んで、単独または2成分以上の混合溶剤として使用することができ、例えばジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、塩化メチレン、アセトニトリル、イソプロピルアルコールなどを上げることができる。この発明の煮沸後急冷処理は、成形後乾燥したものを特に脱型前に処理して引張強度の向上と、柔軟性をさらに増加せしめることを可能とした新規の処理方法で、沸騰水または100度C前後で水蒸気加熱し、続いて冷水に投入するなどの手段で急冷した後温風で乾燥し、脱型するので、煮沸時間は0.5分以内では充分の効果が得られず、60分以上としても効果に変化が見られなくなるため、0.5~60分とすることが好ましい。

## 【0006】

【実施例】以下に実施例によってこの発明をさらに具体

表 1

	ポリウレタン原料	塩ビ樹脂 (部)	可塑剤 (部)	シリカ (部)	溶剤 (容積比)
実施例1	ポリイソシアナート：MDI ポリオール： HMG系PC MW3000	重合度 2000	D B E 20		D M S O / T H F 3 4 / 1

的に説明する。

## 実施例1~3、比較例1~2

実施例1においては平均分子量3000のポリ(1,6-ヘキサメチレングリコールカーボネート)、MDI、エチレンジアミンから、両末端にイソシアナート基を有するプレポリマーを経由して、無触媒下ジメチルスルホキシド中で合成した熱可塑性ポリウレタン樹脂100部に対し、ジベンジルエーテル20部、平均重合度200の懸濁重合した塩化ビニル樹脂20部、平均粒径2μm、最大粒径20μmの微粉末合成シリカ3部、および消泡剤としてジメチルポリシロキサン系シリコーンオイル0.02部を、ジメチルスルホキシド/テトラヒドロフラン(4/1、以下特記なき限り容積比)中に溶解せしめて4.6%溶液とし、アルミの芯型にテフロンコートした雄型を用いて浸漬/50℃の温風を15分間吹き付ける乾燥を3回繰り返す操作により成形し、煮沸水に5分間浸漬し、続いて5℃の水中に投入して急冷し、再び50℃の乾燥空気を60分間吹き付けて乾燥後脱型し、物性および透明性を評価し、別に飽和水蒸気中27℃で3ヶ月間放置後測定した引張強度の変化率を評価した。その他の実施例および比較例を実施例と同様にして実施し、比較したが、それらの材料組成を表1に、各例の評価結果を表2にまとめて示した。

同 2	ポリイソシアナート：MDI ホリオール：HMG系PC MW4000/DBG系PC MW1000 1/1	重合度 2000	T C P D B E		D M S O / M E K
		40	各15	4	4/1
同 3	ポリイソシアナート：HDI ホリオール：ポリテトラメチ レンジリコール MW2000	重合度 1800	D B E N B R		D M A A / $\Phi$ M e
		10	各5	2	4/1
比 較 例 1	ポリイソシアナート：MDI ホリオール： ポリブチレンアジペート MW400	-	-	-	E t O A c / M i B K 1/1
同 2	天然ゴムラテックス	-	-	-	--

HMG：ヘキサメチレンジコール、PC：ポリカーボ  
ネート、MW：分子量、DBG：ジブチレンジコー  
ル、DOP：ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、T  
CP：トリクレジルホスフェート、DBE：ジベンジル  
エーテル、DMSO：ジメチルスルホキシド、THF：

テトラヒドロフラン、MEK：メチルエチルケトン、D  
MAA：ジメチルアセトアミド、 $\Phi$  M e：トルエン、M  
i B K：メチルイソブチルケトン、NBR：アクリロニ  
30 トリル(30重量%)／ブタジエンゴム

表 2

	煮沸	引張強度	伸 び	100% 引張応力	透 明	飽和水蒸気中3 ヶ月27℃放置	総 合

	(分)	(M P a)	(%)	(M P a)	性	後の強度変化%	評価
実施 例 1	5	50.7	682	1.1	◎	±0	◎
同 2	30	44.9	626	0.9	◎	±0	◎
同 3	10	45.2	560	1.3	◎	±0	◎
比較 例 1	-	30.3	339	4.2	○	灰色かび発生 -23	XX
同 2	-	34.8	761	0.7	△	-5	△

◎：極めて良好、○：良好、△：やや不良、XX：極めて不良

### 【0007】

【発明の効果】実施例1～3により作成したコンドームは、表2の物性値が示すように、強度的には従来から生産されている天然ゴムラテックス製品（比較例2）に比較して、これを上回る性能を有することが証明されたのに対し、低分子量のポリエステル系ポリオールをベースとした熱可塑性ポリウレタン樹脂を使用し、煮沸後急冷処理を施さなかったものの場合（比較例1）は、強度的に不満足であり、引張応力が高いためにこの用途への適用は極めて困難であり、飽和水蒸気中での3ヶ月間の保存試験でも、この材料では微生物の繁殖に起因すると思われる強度劣化が認められた。総合的評価としては表2の最右列に示したように、実施例1～3は比較例1～2

に比べて極めて良好なコンドームを与えることが例証されたことから、この発明の有用性が明白なものとなつた。このように、この発明を実施して得られるコンドームは、従来の天然ゴムラテックス製のものに比べて、引張強度が格段に向上したため、従来品に比較して膜厚を200～250μmと、従来品に比較して極めて薄くして装着感の少いものとすることが可能となり、適度の柔軟性を有し、無色で透明性に優れたものであるため鮮やかな着色も可能となり、天然ゴム製品に見られるアレルギー原性も無く、微生物が付着し難い材質であるなどのため、安全性や保存安定性などの点でも極めて優れたコンドームの製造を可能にしたものであり、この発明は真に有意義な発明であるということができる。